

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08L 3/00, 5/00, 3/02		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/39212
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 2000 (06.07.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB99/01866		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 23. November 1999 (23.11.99)			
(30) Prioritätsdaten: 2546/98 23. Dezember 1998 (23.12.98) CH			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BIO-TEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Blinder Weg 30, D-46446 Emmerich (DE). BAYER AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LOERCKS, Jürgen [DE/DE]; Heckenweg 4, D-46459 Rees (DE). SCHMIDT, Harald [DE/DE]; Spillingscher Weg 51, D-46446 Emmerich (DE). TIMMERMANN, Ralf [DE/DE]; Scheiblerstrasse 81, D-47800 Krefeld (DE). SCHULZ-SCHLITTE, Wolfgang [DE/DE]; Von-Kniprode-Weg 7, D-40784 Langenfeld (DE). VOIGT, Michael [DE/DE]; Düsseldorf Strasse 8, D-47239 Duisburg (DE).			
(74) Anwalt: IRNIGER, Ernst; Troesch Scheidegger Werner AG, Siewerdtstrasse 95, Postfach, CH-8050 Zürich (CH).			
(54) Title: BIODEGRADABLE POLYMER MATERIALS OR TERNARY POLYMER MIXTURES ON A POLYSACCHARIDE OR POLYSACCHARIDE DERIVATIVE BASIS			
(54) Bezeichnung: BIOLOGISCH ABBAUBARE POLYMERWERKSTOFFE BZW. TERNÄRE POLYMERMISCHUNGEN AUF BASIS POLYSACCHARID ODER POLYSACCHARID-DERIVAT			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a biodegradable polymer material which is characterized by at least one polysaccharide and/or polysaccharide derivative and at least two other polymers of different crystallinity which are not fully miscible. At least one of the polymer components is preferably of high crystallinity. Moreover, the polysaccharide or polysaccharide derivative is at least almost homogeneously miscible with at least one of the two additional polymer components.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Ein biologisch abbaubarer, polymerer Werkstoff ist gekennzeichnet durch mindestens ein Polysaccharid und/oder ein Derivat eines Polysaccharides sowie mindestens durch zwei weitere Polymere mit unterschiedlicher Kristallinität, welche keine vollständige Mischbarkeit miteinander aufweisen. Dabei weist mindestens eine der Polymerkomponenten vorzugsweise eine hohe Kristallinität auf. Im weiteren ist das Polysaccharid oder Derivat davon mit mindestens einer der zwei weiteren Polymerkomponenten wenigstens nahezu homogen mischbar.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

- 1 -

Biologisch abbaubare Polymerwerkstoffe bzw. ternäre Polymermischungen auf Basis Polysaccharid oder Polysaccharid-Derivat

- Die vorliegende Erfindung betrifft einen biologisch abbaubaren, polymeren Werkstoff bzw. eine ternäre Polymermischung, bestehend aus mindestens einem Polysaccharid oder Derivat davon, wie Stärke oder thermoplastischer Stärke sowie mindestens zwei weiteren Polymeren mit unterschiedlicher Kristallinität, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines biologisch abbaubaren polymeren Werkstoffes bzw. einer ternären Polymermischung sowie Verwendungen des biologisch abbaubaren Werkstoffes sowie der ternären Polymermischungen, enthaltend ein Polysaccharid bzw. ein Derivat davon, wie beispielsweise Stärke, ein Stärkederivat, wie thermoplastische Stärke oder ein Cellulosederivat.
- Biopolymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe, die für die Herstellung von biologisch abbaubaren Werkstoffen (BAW) geeignet sind, basieren zu einem grossen Teil auf Stärke, wie insbesondere thermoplastischer Stärke, Stärkederivaten, Cellulosederivaten oder genereller auf Polysacchariden, sowie Polymermischungen aus den genannten Polysacchariden und weiteren abbaubaren Polymerkomponenten wie Polymilchsäure, Polyvinylalkohol, Polycaprolacton, massgeschneiderten Copolyestern aus aliphatischen Diolen und aliphatischen wie aromatischen Dicarbonsäuren sowie abbaubaren Polyesteramiden, die beispielsweise mit thermoplastischer Stärke in der wasserfreien Schmelze durch Esterreaktionen und/oder als Polymer-Kombinationen neue abbaubare Polymerwerkstoffe mit hohem Anteil an nachwachsenden Rohstoffen bilden. Weitere natürliche Additive sind Zuschlagstoffe und Plastifizierungsmittel, wie beispielsweise Glycerin und

- 2 -

dessen Derivate, sechswertige Zuckeralkohole wie Sorbit und dessen Derivate und weitere als Plastifizierungsmittel oder Weichmacher geeignete Materialien.

So sind aus einer Reihe von Druckschriften Polysaccharide bzw. Stärke, Stärkederivate sowie Cellulosederivate bekannt, welche 5 derart modifiziert worden sind oder in geeigneten Polymermischungen vorliegen, dass sie für die Verarbeitung in der Kunststoffverarbeitenden Industrie geeignet sind. So werden beispielsweise in der EP-A 118 240 sowie in der EP 0 304 401 die 10 Herstellung von destruktuierter Stärke beschrieben und unter anderem in der EP 032 802, EP 408 503, EP 409 789, WO91/02024 sowie der WO92/19680 die Verwendung von destruktuierter Stärke in Polymermischungen beschrieben. Die Liste von Druckschriften, in welchen die Verwendung von destruktuierter Stärke in geeigneten 15 Polymermischungen beschrieben ist kann beliebig fortgesetzt werden.

Weiter werden beispielsweise in den US-Patenten 3 922 239, 5 011 637, der DE 501 889 und der EP-A 0 244 206 unter anderem Cellulosester und/oder Reaktions- oder Mischprodukte aus Cellu- 20 losederivaten mit Lactonen, Triacetin, etc. beschrieben, welche wiederum geeignet sind für die thermoplastische Verarbeitung in der Kunststoffverarbeitenden Industrie.

In der EP 397 819 wird erstmals ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischer Stärke oder kurz TPS definiert, sowie, 25 was unter dem neuen Stärkewerkstoff, genannt thermoplastische Stärke - TPS - zu verstehen ist, und welche gravierenden Unterschiede, insbesondere in der Kunststoffverarbeitungstechnologie zur seit längerem bekannten destruktuierter Stärke bestehen.

- 3 -

Die Herstellung der thermoplastischen Stärke erfolgt unter
Zuhilfenahme eines Quell- oder Plastifizierungsmittels nicht nur
ohne Zugabe von Wasser, sondern vielmehr unter Verwendung von
trockener bzw. getrockneter Stärke und/oder Stärke, die durch
5 Entgasung bei der Verarbeitung im Extrusionsprozess während der
Schmelzphase getrocknet wird. Stärken enthalten als native
Stärken handelsüblich 14 % Wasser, Kartoffelstärke, sogar 18 %
natürliche Feuchtigkeit als Ausgleichsfeuchte.

Wenn eine Stärke mit mehr als 5 % Feuchtigkeit unter Druck und
10 Temperatur plastifiziert bzw. verkleistert wird, entsteht immer
eine destrukturierte Stärke, wobei der Herstellvorgang der de-
strukturierten Stärke endotherm ist.

Dagegen ist der Herstellvorgang der thermoplastischen Stärke
ein exothermer Vorgang. Dabei wird die im wesentlichen wasser-
15 freie (< 5%) native Stärke in einem Extrusionsprozess mit einem
Zuschlagstoff bzw. Plastifizierungsmittel (z.B. Glycerin, Glyce-
rinacetat, Sorbitol), der die Schmelztemperatur der Stärke er-
niedrigt, homogenisiert und durch Zuführung von mechanischer
Energie und Wärme in einem Temperaturbereich von 120 - 220°C
20 geschmolzen. Die thermoplastische Stärke ist frei von kri-
stallinen Anteilen, zumindest betragen die kristallinen Anteile
bei der TPS weniger als 5%, wobei die kristallinen Anteile un-
verändert sehr niedrig bleiben. Durch die Verfahrensparameter
wird eine permanente Umlagerung der Molekularstruktur zu
25 thermoplastischer Stärke erzeugt, die praktisch keine kri-
stallinen Anteile mehr umfasst und im Gegensatz zu destrukturi-
erter Stärke nicht mehr rekristallisiert.

Bei der Herstellung der Polymermischungen auf Basis von bei-
spielsweise Stärke, wie destrukturierter oder thermoplastischer

- 4 -

Stärke sowie Stärkederivaten werden Phasenvermittler für die Homogenisierung der hydrophilen und polaren Stärkopolymerphase und der hydrophoben und unpolaren, weiteren Polymerphase verwendet, die entweder zugefügt werden oder vorzugsweise bei der Herstellung der Polymermischung in situ (z.B. durch Umesterung) entstehen.

Als Phasenvermittler werden u.a. Blockcopolymere verwendet, die u.a. in der WO 91/16375, EP 0 539 544, US 5 280 055 und EP 0 596 437 ausführlich beschrieben sind. Ebenso sind in diesen Druckschriften Polymermischungen der TPS mit beispielsweise Cellulosederivaten, aliphatischen Polyestern, wie PCL, PHB, PHVB, PLA und PVOH offenbart.

Die intermolekulare Compoundierung dieser unterschiedlichen Polymere erfolgt unter definierten Temperatur- und Scherbedingungen zu verarbeitungsfähigen Granulaten. Diese thermoplastischen Blends werden durch Ankopplung der Phasengrenzflächen zwischen den wenig verträglichen Polymeren technologisch so hergestellt, dass die Verteilungsstruktur der dispersen Phase bei der Verarbeitung durch das optimale Verarbeitungsfenster (Temperatur- und Scherbedingungen) erreicht wird.

Die beispielsweise für die Compoundierung verwendeten Zweischnellenextruder sind vorzugsweise gleichlaufende Doppelschnellenextruder mit dicht ineinandergreifendem Schneckenprofil und besitzen einzeln temperierbare Knetzonen. Für die Compoundierung bzw. Herstellung von Stärke/Polymer-Blends werden Doppelschnellenextruder, vorzugsweise mit acht Kammern bzw. Zonen verwendet, die gegebenenfalls auf zehn Zonen erweitert werden können, und beispielsweise folgenden Aufbau besitzen:

- 5 -

Extruderbauart: Beispielsweise gleichlaufender Zweischnuckenextruder

Schneckenlänge Prozesslänge = 32-40 L/D

Schneckendurchmesser D-45

5 Schneckendrehzahl = 230 U/Min

Durchsatz = 50-65 kg/h

Düse, Durchmesser = 3 mm

Düse, Anzahl = 4 Stück

10 Zone 1 Verdichten mit Entgasen Einzugszone Temp. 60°C
allmähliches Aufschmelzen Druck - bar
des Gemisches (Native wie
Glycerin)

15 Zone 2 dito wie Zone 1 Mischung und Plastifizierung
Temp. 140°C
Druck > 1 bar
Wassergehalt 4 - 15 %

20 Zone 3 dito wie 1 Plastifizierung
Temp. 180°C
Druck > 1 bar
Wassergehalt 4 - 15 %

- 6 -

Zone 4 dito wie 1

Plastifizierung

Temp. 185°C

Druck > 1 bar

Wassergehalt 4 - 15 %

5

Zone 5 (optional falls
thermoplastische Stärke
gefordert

ggf. Entgasung, Wasserentzug

Temp. 160°C

Druck Vakuum 0,7 bar

Wassergehalt < 1%

10

Zone 6 (Sidefeeder, Dosierung
der zusätzlichen Poly-
mere wie beispielsweise
PCL)

Dosierung weiterer Polymere

Temp. 200°C

Druck > 1 bar

15

Zone 7 Uebergangs-
Kompressions-
Reaktionszone

Homogenisierung und ggf

Umesterung

Temp. 200°C

Druck > 1 bar

20

Wassergehalt < 1 %

Zone 8 Ausstosszone, ggf.
Abdampfen von
Reaktionswasser

Homogenisierung und ggf.

Umesterung

Temp. 205 - 210°C

Druck > 1 bar

25

Wassergehalt < 1 %

- 7 -

Ausserhalb der Extrusionsanlage: Abkühlen und Konditionieren der Stränge, gegebenenfalls Aufnahme von 0,3 - 4 % Wasser als Weichmacher im Wasserbad, Stranggranulation und Absackung.

- 5 Die oben angeführten Extrusionsbedingungen zur Herstellung von Mischungen auf Basis von Stärke, wie beispielsweise thermoplastischer Stärke (inkl. Zone 5) orientieren sich im wesentlichen am Beispiel einer Stärke/PCL-(Polycaprolacton) Polymermischung. Selbstverständlich ändern die Verarbeitungs- bzw. Extrusionsbe-
- 10 dingungen bei andersartigen Polymermischungen. Anhand des vorab angeführten Beispiels soll lediglich dargelegt werden, wie im Stand der Technik Polymermischungen hergestellt werden, welche auf Stärke, wie destruktuierter oder thermoplastischer Stärke basieren.
- 15 Bei all den im Stand der Technik beschriebenen Polymeren bzw. Polymermischungen, enthaltend Stärke oder basierend auf Stärke wird davon ausgegangen, dass zunächst die native Stärke mit einem weitgehendst niedermolekularen Plastifizier- oder Quellmittel umgewandelt wird. Anhand des vorab angeführten Beispiels
- 20 erfolgt beispielsweise die Herstellung der destruktuerten oder thermoplastischen Stärke in den Zonen 1 bis 4. Erst anschliessend werden gegebenenfalls weitere Komponenten mit der so hergestellten modifizierten Stärke rein physikalisch oder auch teilweise chemisch gemischt, wobei im vorab angeführten
- 25 Beispiel beim Mischen zwischen dem PCL und der TPS eine Vesterung bzw. eine Umesterungsreaktion stattfindet, womit die Homogenisierung ebenfalls eine chemische Reaktion miteinschliesst. Als Zuschlagstoffe und Plastifizierungsmittel, die die Schmelztemperatur der Stärke erniedrigen und einen ausreichen-

- 8 -

den Löslichkeitsparameter besitzen, werden bisher, wie erwähnt, niedrigmolekulare Additive, unter anderem wie DMSO, Butandiol, Glycerol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Diglycerid, Diglycol-
ther, Formamid, DMF, Dimethylharnstoff, Dimethylacetamid, N-
5 Methylacetamid, Polyalkenoxid, Glycerinmono- oder -diacetat, Sorbitol, Sorbitolester sowie Zitronensäure vorgeschlagen und verwendet.

Auch PVOH, EVOH und deren Derivate sowie Harnstoff und Harnstoffderivate werden gelegentlich verwendet.

10 Bei Verwendung von Stärkederivaten, Cellulosederivaten oder generell Polysacchariden und/oder Polysaccharidderivaten zur Herstellung von Polymermischungen mit weiteren Polymerkomponenten ist der Verfahrensablauf ähnlich, jedoch sind an die jeweils verwendeten Biopolymeren bzw. Derivaten und den weiteren Poly-
15 meren angepasste Temperaturführungen zu wählen. Das oben angeführte Beispiel einer Stärke/Polymermischung dient lediglich dem besseren Verständnis und ist keinesfalls im Sinne einer Einschränkung der vorliegenden Erfindung gedacht.

Völlig überraschend wurde nun festgestellt, dass Formkörper mit
20 schichtartigem Aufbau und deutlich erhöhter Stabilität gegen Umwelteinflüsse hergestellt werden können, wenn Polysaccharide bzw. Derivate davon, wie insbesondere Stärke, Stärkederivate oder Cellulosederivate mit einem Gemisch von mindestens zwei biologisch abbaubaren hochmolekularen Polymeren gemischt und
25 verarbeitet werden. Vorteilhaft ist es, wenn eine der Polymerkomponenten eine hohe Kristallinität aufweist, wie beispielsweise aliphatische, biologisch abbaubare Polyester, wie Polycaprolacton, Polylactid oder Bernsteinsäure.

- 9 -

Der Effekt der deutlich erhöhten Stabilität gegen Umwelteinflüsse tritt dadurch zustande, dass mindestens zwei biologisch abbaubare Polymere mit dem Polysaccharid oder dem Derivat davon, wie beispielsweise mit der Stärke, wie vorzugsweise thermoplastische Stärke, in der Schmelze gemischt werden, die
5 beispielsweise keine völlige Mischbarkeit, sondern nur eine Teilverträglichkeit miteinander aufweisen.

Dadurch wird während der Verarbeitung ein schichtartiger Aufbau dieser Mischungen aus dem Polysaccharid und/oder dem Derivat
10 davon, mit mindestens zwei anderen biologisch abbaubaren Polymeren erhalten.

Dieser Schichtaufbau sorgt dafür, dass die Eigenschaftsvorteile der einzelnen Komponenten dieser Mischung vorteilhaft miteinander kombiniert werden können.

15 Neben der Teilverträglichkeit der Polymeren untereinander kann eine höhere Verträglichkeit der einzelnen Polymerkomponenten mit dem Polysaccharid, wie der Stärke oder der thermoplastischen Stärke, bestehen, so dass die Stärke oder thermoplastische Stärke sich bevorzugt in einem der mindestens zwei zugegebenen Polymeren aufhält.
20

Beispielsweise kann die Wasseraufnahme von Mischungen aus biologisch abbaubaren Polyesteramiden und den Polysacchariden, wie der Stärke oder thermoplastischer Stärke, deutlich abgesenkt werden, wenn als dritte Mischungskomponente ein oder mehrere
25 aliphatische Polyester, wie z.B. Polylactid, Polycaprolacton oder Bernsteinsäureester verwendet werden. Vorzugsweise wird Polycaprolacton eingesetzt.

- 10 -

Dadurch ist es z.B. möglich, Formkörper mit einer erhöhten Lebensdauer gegen die Einwirkung von feuchten Inhaltsstoffen zu erzeugen.

5 Diese erfindungsgemässen Mischungen aus mindestens einem Polysaccharid oder Derivaten davon, wie beispielsweise Stärke oder thermoplastische Stärke und mindestens zwei anderen biologisch abbaubaren Polymeren weisen zudem Vorteile in folgenden Eigenschaften auf: beispielsweise Gasbarriere gegen Sauerstoff und Wasserdampf, Gasbarriere gegen Aromastoffe oder eine höhere
10 Temperaturstabilität.

Erfindungsgemäss hergestellte Folien weisen die mannigfaltigen Anforderungen, die an Lebensmittelverpackungen gestellt werden, auf.

15 Konventionelle mehrschichtige Folien mit besonderen Eigenschaften sind nach dem Stand der Technik bekannt und können in der Regel durch Coextrusion verschiedener Polymere oder durch Laminierung bzw. Kaschierung bzw. Bedampfung einzelner Polymer-schichten aufwendig hergestellt werden (beispielsweise pro Schicht ein Extruder bei der Coextrusion).

20 Demgegenüber erlauben die erfindungsgemässen Mischungen die Herstellung von mehrschichtigen Formkörpern durch einfaches Verarbeiten aus einem Aggregat. Die Mischung kann entweder durch einfaches Mischen der verschiedenen Polymergranulate mit anschliessender Verarbeitung oder aber durch vorherige Compoundierung der Einzelkomponenten erhalten werden. Somit entfällt
25 die Notwendigkeit der Mehrschichtextrusion, wie beispielsweise der Coextrusion.

- 11 -

Für das Herstellen der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Mischungen eignen sich generell Polysaccharide oder Derivate davon, wie beispielsweise die nachfolgend genannten Materialien:

5 Gummis: Arabicum = Acacia gum, Tragacanth, Carragenan, Furcellaran, Ghatti, Guar, Locust Bohne, Psyllium, Quince, Tamarind-Karaya-Gummi;

Pflanzenextrakte: Agar = extract Gelidium sp., Alginate = Blockcopolymer aus beta-D-Mannuronsäure und alfa-L-Guluronsäure, Arabinogalactan, Pectin;

10 Fermentationsprodukte: Dextran, Xanthan, Curdlan, Scleroglucan;

Bakterienextrakte: Hefeglucan, Pullulan, Zanflo-10, Zanflo-21: Reg. Mark Kelco Division, Merck & Co., Inc., PS-7: Azotobacter indicus, Bacterium-Alginat: Azotobacter vinelandii,

15 sowie weiter Stärken wie Korn, Tapioka, Kartoffel, Weizen, Reis, etc.;

Cellulosen und Cellulosederivate, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, sowie weiter Methyläther des Pectins, Hydroxypropylalginat;

20 modifizierte Stärken;

Schalentier-Extrakte, Chitin und Chitosan.

Die oben angeführte Liste ist keinesfalls abschliessend, und auch weitere Derivate der oben angeführten Polysaccharide sind geeignet, gemäss der vorliegenden Erfindung mit Lactonen, Lactamen und/oder geeigneten Carbonsäuren umgesetzt zu werden.
25 Insbesondere geeignet sind die folgenden Derivate:

- 12 -

Formiate, Acetate, Butyrate, Propionate bzw. generell Ester, Aether, Alkyläther wie beispielsweise Ethylcellulose, Methylcellulose etc. und Carboxymethylderivate wie Hydroxyalkyläther, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxpropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose. Wesentlich ist, dass das oder die Derivate in Lactonen löslich sind.

Bekanntlich gibt es eine grosse Zahl von Polysacchariden, welche bereits in grossen Mengen im Verkehr sind bzw. verwendet werden. Als Beispiele hierzu seien die folgenden erwähnt, welche in grösseren Mengen industriell genutzt werden:

Maisstärke, Kartoffelstärke, Maiszucker, Agar, Arabic gum, Guar, Pektin, Carboxymethylcellulose sowie Xanthan, um nur einige Beispiele zu nennen.

Als vorzugsweise geeignete Polysaccharidderivate haben sich insbesondere Polysaccharidacetat (-diacetat), -formiat, -butyrat und -propionat, wie beispielsweise Celluloseacetat (diacetat), -formiat und -butyrat erwiesen, wobei der Substitutionsgrad mindestens ca. 1,5 betragen soll, jedoch nicht höher sein soll als ca. 2,6. Als Lactone oder weitere Reaktionspartner für das Polysaccharid sind insbesondere geeignet Caprolacton, Dilactid sowie Diglycidylacton (2-Glykolsäure), entsprechend Lactame, wie beispielsweise Caprolactam oder Carbonsäuren, wie insbesondere Ameisensäure.

Für das Mischen mit den genannten geeigneten Polysacchariden bzw. Polysaccharidderivaten kommen insbesondere die nachfolgenden Polymere in Frage:

Aliphatische und teilaromatische Polyester aus

A) linearen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglycol, Hexadiol oder bevorzugt Butandiol und/oder
5 gegebenenfalls cycloaliphatischen, bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Cyclohexandimethanol und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise 1,2,3-Propantriol oder Neopenthylglycol sowie aus linearen bifunktionellen Säuren,
10 ren, wie beispielsweise Bernsteinsäure oder Adipinsäure und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure und/oder gegebenenfalls aromatischen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Terephthalsäure oder Isophthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure und zusätzlich gegeben-
15 enfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren, wie beispielsweise Trimellitsäure oder

B) aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure oder Hydroxyvaleriansäure
20 oder deren Derivaten, beispielsweise ϵ -Caprolacton,

oder einer Mischung oder einem Copolymer aus A und B,

wobei die aromatischen Säuren nicht mehr als 50 Gew.% Anteil, bezogen auf alle Säuren, ausmachen.

Die Säuren können auch in Form von Derivaten, wie beispielsweise
25 Säurechloride oder Ester eingesetzt werden;

Aliphatische Polyesterurethane aus

- 14 -

- C) einem Esteranteil aus linearen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglycol, Butandiol, Hexandiol, bevorzugt Butandiol und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Cyclohexandimethanol und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise 1,2,3-Propantriol oder Neopentylglycol sowie aus linearen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Bernsteinsäure oder Adiphinsäure und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen und/oder aromatischen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure und Terephthalsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren, wie beispielsweise Trimellitsäure oder
- 15 D) aus einem Esteranteil aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure und Hydroxyvaleriansäure, oder deren Derivaten, beispielsweise ϵ -Caprolacton,
- oder einer Mischung oder einem Copolymer aus C) und D), und
- 20 E) aus dem Reaktionsprodukt von C) und/oder D) mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls höherfunktionellen Isocyanaten, z.B. Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, gegebenenfalls zusätzlich mit linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen
- 25 und/oder höherfunktionellen Alkoholen, z.B. Ethylenglycol, Butandiol, Hexandiol, Neopentylglycol, Cyclohexandimethanol,

- 15 -

wobei der Esteranteil C) und/oder D) mindestens 75 Gew.%, bezogen auf die Summe aus C), D) und E beträgt.

Aliphatisch-aromatische Polymercarbonate aus

5 F) einem Esteranteil aus linearen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglykol, Butandiol, Hexandiol, bevorzugt Butandiol und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Cyclohexandimethanol und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise 1,2,3-
10 Propantriol oder Neopentylglycol sowie aus linearen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Bernsteinsäure oder Adipinsäure und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen
15 Mengen höherfunktionellen Säuren, wie beispielsweise Trimellitsäure oder

G) aus einem Esteranteil aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure oder Hydroxyvaleriansäure oder deren Derivaten, be-
20 spielsweise ϵ -Caprolacton,

oder einer Mischung oder einem Copolymer aus F) und G) und

H) einem Carbonanteil, der aus aromatischen bifunktionellen Phenolen, bevorzugt Bisphenol-A und Carbonatspendern, beispielsweise Phosgen, hergestellt wird,

25 wobei der Esteranteil F) und/oder G) mindestens 70 Gew.%, bezogen auf die Summe aus F), G) und H) beträgt;

Aliphatische Polyesteramide aus

- 16 -

- I) einem Esteranteil aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglycol, Hexandiol, Butandiol, bevorzugt Butandiol, Cyclohexandimethanol, und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, z.B. 1,2,3-Propantriol oder Neopentylglycol, sowie aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäuren, Cyclohexandicarbonsäure, bevorzugt Adipinsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktioneller Säuren, z.B. Trimellitsäure, oder
- K) aus einem Esteranteil aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure, oder Hydroxyvaleriansäure, oder deren Derivaten, beispielsweise ϵ -Caprolacton,
- oder einer Mischung oder einem Copolymer aus I) und K), und
- L) einem Amidanteil aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Aminen, z.B. tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, Isophorondiamin, sowie aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren, z.B. Bernsteinsäure oder Adipinsäure, oder
- M) aus einem Amidanteil aus säure- und aminfunktionalisierten Bausteinen, bevorzugt W-Laurinlactam und besonders bevorzugt ϵ -Caprolactam,
- oder einer Mischung aus L) und M) als Amidanteil, wobei

- 17 -

der Esteranteil I) und/oder K) mindestens 20 Gew.%, bezogen auf die Summe aus I), K), L) und M) beträgt.

Im Zusammenhang mit Polyesteramiden sei insbesondere auf die EP-A 0 641 817 verwiesen, welche sich auf die Herstellung und
5 Verwendung von thermoplastisch verarbeitbaren und biologisch abbaubaren aliphatischen Polyesteramiden bezieht. In dieser europäischen Patentanmeldung werden für die erfindungsgemäße Synthese von Polyesteramiden, insbesondere Monomeren aus den folgenden Gruppen vorgeschlagen:

- 10 Dialkohole wie Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglycol u.a. und/oder Dicarbonsäure wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure u.a. auch in Form ihrer jeweiligen Ester (Methyl-, Ethyl- usw.), und/oder Hydroxycarbonsäuren und Lactone, wie Caprolacton u.a.
- 15 und/oder Aminoalkohole, wie Ethanolamin, Propanolamin usw. und/oder cyclische Lactame wie ϵ -Caprolactam oder Laurinlactam usw.

- und/oder w-Aminocarbonsäuren wie Aminocaprinsäure usw. und/oder Mischungen (1:1 Salze) aus Dicarbonsäuren wie Adipinsäure,
20 Bernsteinsäure usw. und Diaminen, wie Hexamethyldiamin, Diaminobutan usw.

Ebenso können sowohl hydroxyl- oder säureterminierte Polyester mit Molekulargewichten zwischen 200 und 10 000 als esterbildende Komponente eingesetzt werden.

- 25 Auf die Herstellbedingungen der vorab beschriebenen Polymeren bzw. Polymermischungen kann verzichtet werden, da deren Herstellung aus dem Stand der Technik bestens bekannt ist, wie beispielsweise Polyesteramide aus der genannten EP 0 641 817.

- 18 -

Im Zusammenhang mit kompostierbaren Polyesterurethanen sei weiter auf die EP 539 975 verwiesen, weshalb auf eine Beschreibung von deren Herstellverfahren an dieser Stelle ebenfalls verzichtet werden kann. Zu erwähnen ist lediglich, dass in der EP 539 975 beschriebene Polyesterurethanwerkstoffe in den nachfolgend beschriebenen Beispielen Verwendung finden.

Weiter zu erwähnen sind aliphatische Polyester, wie Polycaprolacton, Polymilchsäure, Polyhydroxibuttersäure, Polyhydroxibenzoesäure, Polyhydroxibuttersäure/Hydroxivaleriansäure-Copolymere sowie Mischungen davon.

Zum Mischen mit den Polysacchariden, wie beispielsweise Stärke, wie insbesondere TPS eignen sich auch statistische Copolyester aus aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren, mit einem Anteil, beispielsweise von ca. 35 - 55 Mol.% mit an aromatischer Säure, wie beispielsweise Terephthalsäure, wobei sich beispielsweise Polyalcylnterethalate und Polyethylnterephthalate als geeignete Copolyester zum Mischen mit TPS herausgestellt haben.

Die gewichtsmässigen Anteile der Polysaccharide oder deren Derivaten, wie der Stärke oder der thermoplastischen Stärke und der mindestens zwei anderen biologisch abbaubaren Kunststoffen kann in weiten Bereichen variiert werden.

Der Anteil an Polysaccharid oder dem Derivat kann zwischen 5 und 90 Gew.% variieren. Der Gehalt an einer Mischung aus mindestens zwei anderen biologisch abbaubaren Polymeren beträgt zwischen 10 und 95 Gew.%. Das Mischungsverhältnis der verschiedenen biologisch abbaubaren Polymeren kann frei je nach den Erfordernissen eingestellt werden.

- 19 -

Unter Verwendung von nativer Stärke sowie thermoplastischer Stärke sollen einige Beispiele von erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischungen genannt werden, welche in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet sind.

5

10

15

20

Beispiel	1	2	3	4	5	Vgl. 1	
TPS [Gew. %] 2)	40		60	50	40	40	
Stärke [Gew. %] 1)		20					
Polyesteramid [Gew. %] 4)	30	40	20		30	60	
Polylactid [Gew. %] 3)			20				
Polycaprolacton [Gew. %] 6)	30	40		30	30		
Polyester [Gew. %] 5)				20			
Mischung der Granula- te	X	X	X	X		X	
Vorherige Compoundie- rung auf einem übli- chen Zweiwellenextru- der					X		
Anwendung Folie	X		X	X	X	X	
Anwendung Spritzguss		X					
Erste Schädigungen von 40µm dicken Foli- gen nach dem Befüllen mit frischem Bioab- fall in Tagen	24	18	19	17	24	8	

- 21 -

Legende:

Stärke = nativ potatoe starch dried 3,5% H₂O: Plasticizer 1a -
1f Bayer Polymer gemäss nachfolgender Liste.

²TPS = thermoplastic starch = starch + plasticizer < 0,1%

5 H₂O, - Wasseranteil durch Entgasung, analog EP 0 397 819

³PLA (Polylactic acid resin) = Mitsui Toatsu Chemicals LACEA

H 100 MFR 13 190°C 2,16 kg;

⁴Polyamid 1 = Bayer BAK 1095 Polyesteramid MFI 2,5 150°C

2,16 kg;

10 ⁵Polyester 1 = BASF ZK 242/108 Copolyester aus aliphatischen
Diolen und aliphatischen/aromatischen Dicarbonsäuren MVR 3,0
bei 190°C/2,16 kg;

⁶PCL (Polycaprolacton) = Union Carbide Tone Polymer P-787

MFI 1,0 125°C 44 psi g/10min;

15 ⁷Extrusion Equipment = Werner & Pfleiderer ZSK 40;

MFI 150°C, 10 kg

Für die Herstellung der Mischungen können die einzelnen Kompo-
nenten, d.h. das Polysaccharid bzw. Derivat davon, wie die
Stärke oder thermoplastische Stärke und die beiden weiteren Po-
20 lymerkomponenten einem Mischaggregat, wie einem Knetter oder Ex-
truder, zudosiert werden, oder aber die Komponenten können vor
dem Eingeben in das Mischaggregat compoundingiert werden. Die
Durchmischung bzw. Knetung im Extruder erfolgt gemäss allgemein
üblichen Verfahrensbedingungen, wie sie in der kunststoffverar-

beitenden Industrie bekannt sind zum Mischen bzw. Compoundieren von Polymeren. Wesentlich ist dabei, dass eine möglichst homogene Schmelze erzeugt wird, ohne jedoch eine zu hohe Temperatur zu wählen, um jegliche Zersetzung der mindestens drei Polymerkomponenten zu vermeiden.

Gemäss einer Ausführungsvariante der vorliegenden Erfindung ist es möglich, zunächst das Polysaccharid mit der einen weiteren Polymerkomponente im Sinne eines Compoundierers zu mischen bevor dann dieser Compound mit der zweiten, weiteren Polymerkomponente in einem Extruder zum ternären Polymergemisch gemischt wird. Das Mischen zwischen dem Polysaccharid, wie beispielsweise der Stärke oder insbesondere der thermoplastischen Stärke mit dem einen weiteren Polymeren kann gemäss der WO97/48764 erfolgen, wo beispielsweise Stärke oder ein Stärkederivat mit einem aliphatischen Polyester, einem Copolyester mit aliphatischen und aromatischen Blöcken, ein Polyesteramid, ein Polyesterurethan, ein Polyethylenoxyd, ein Polymer bzw. ein Polyglycol und/oder Mischungen davon bei einem Wassergehalt < 5 Gew.%, vorzugsweise < 1 Gew.% gemischt wird, so dass eine weitgehendst homogene Mischung der Stärke mit dem einen weiteren Polymer entsteht. Dies ist insofern möglich, da durch den geringen Wassergehalt in situ Reaktion der Stärke oder des Stärkederivates mit dem hydrophoben Polymeren erfolgen kann, wodurch einerseits die Stärke zu einer thermoplastischen Stärke modifiziert wird und andererseits ein Phasenvermittler entsteht, welcher zu einer weitgehendst homogenen Mischbarkeit der Stärke bzw. des Stärkederivates mit dem einen weiteren Polymeren ermöglicht. Diese in der WO97/48764 beschriebene Verfahrenstechnologie ist selbstverständlich auf andere Polysaccharide bzw. Derivate davon übertragbar, womit der Inhalt der

- 23 -

WO97/48764 als integraler Bestandteil der vorliegenden Patentanmeldung zu betrachten ist.

Die so compoundierte Stärke/Polymermischung wird dann anschliessend mit dem zweiten weiteren Polymeren gemischt, wobei
5 die Mischbarkeit zwischen dem Compound und dem zusätzlichen weiteren Polymeren nur teilweise gegeben ist, damit der erfindungsgemäss wünschbare schichtartige Aufbau im zu herstellenden Formkörper bzw. Extrudat erzielt werden kann.

Selbstverständlich kann die Mischbarkeit zwischen dem Polysaccharid und der einen weiteren Polymerkomponente auch erreicht
10 werden, indem ein entsprechender Phasenvermittler zugesetzt wird, welcher eine wenigstens teilweise Durchmischbarkeit an der Phasengrenze der beiden Polymere ermöglicht. So kann dieser Phasenvermittler beispielsweise zwei Blöcke aufweisen, wobei
15 der eine Block im Polysaccharid lösbar bzw. mit diesem mischbar ist und der zweite Block entsprechend in der weiteren Polymerkomponente lösbar bzw. mit dieser mischbar ist. Dieser Phasenvermittler kann selbstverständlich auch zugesetzt werden, wenn das Polysaccharid bzw. das Derivat davon und die mindestens
20 zwei weiteren Polymerkomponenten ohne vorherige Compoundierung einem Mischaggregat, wie einem Extruder oder Knetter zugemischt werden, d.h. der Phasenvermittler entfaltet seine Wirksamkeit beim Durchmischen der mindestens drei erwähnten Komponenten. Somit kann durch geeignete Wahl des Phasenvermittlers die
25 Mischbarkeit des Polysaccharides mit der einen der beiden weiteren Polymerkomponenten eingestellt werden, währenddem die Mischbarkeit mit der anderen der beiden weiteren Polymerkomponenten nur ungenügend ist.

Selbstverständlich ist es möglich weitere Additive und Zuschlagstoffe entweder in einer Vorcompoundierung der einen oder anderen Komponente zuzumischen oder aber direkt in das Mischaggregat beizufügen, wobei es sich dabei um irgendwelche geeignete Plastifizierungsmittel, Weichmacher, Füllstoffe, Entgasungshilfen, Mouldrelease-Additive, etc. handeln kann.

Der Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt nun darin, dass die so hergestellte Schmelze zu einer quasi Einschichtfolie verarbeitet werden kann, beispielsweise durch Blasextrusion, Breitschlitzextrusion, etc. Die Eigenschaften der hergestellten Folie entsprechen aber derjenigen einer Mehrschichtfolie, wie sie beispielsweise durch Coextrusion hergestellt worden ist.

Anhand von Figur 1 soll dieser Effekt dargestellt werden, indem in Figur 1 ein Querschnitt durch eine erfindungsgemäss hergestellte Folie schematisch dargestellt ist. Bei der in Figur 1 im Querschnitt dargestellten Folie handelt es sich um eine solche, hergestellt aus thermoplastischer Stärke, Polyesteramid und Polycaprolacton, entsprechend Beispiel 1 aus der vorab angeführten Tabelle. Die einzelnen Schichten entsprechen den verschiedenen Mischungskomponenten und wechseln unregelmässig ab. Teilverträglichkeit ist an den schwarzen Punkten zu erkennen, d.h. an diesen Stellen sind die Anteile einer Mischkomponente verteilt in einer zweiten Mischkomponente.

Mittels erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischungen hergestellte Spritzgussteile, Extrudate und Folien weisen nebst relativ guten Materialeigenschaften aufgrund der mehrschichtigen Struktur eine hervorragende biologische Abbaubarkeit auf, weshalb sie einen gewichtigen Beitrag zu leisten vermögen an die akute Abfallproblematik. So sind beispielsweise Folien her-

- 25 -

gestellt aus einer erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischung ausgezeichnet geeignet für verschiedenste Anwendungen im Landwirtschaftsbereich, beispielsweise zum Abdecken von Feldern, können doch derartige Folien nach deren Verwendung entweder kompostiert werden, oder aber im Felde in das Erdreich umgepflügt werden. Auch für die Herstellung von Kompostiersäcken, Kompostierabfallbehältnissen, usw., eignen sich derartige Polymermischungen. Weiter lassen sich mittels Formblasen aus der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischung beispielsweise Behälter und Flaschen herstellen.

Durch die Auswahl der Polymerkomponenten kann auf die Abbaugeschwindigkeit und die physikalischen Eigenschaften Einfluss genommen werden.

Die erfindungsgemässen Polymermischungen eignen sich aber auch für die Herstellung von textilen Erzeugnissen, wie beispielsweise für das Erzeugen von Fasern, Monofilen, Flächengebilden, wie Gewebe, Filze, Vliese, sogenannte Backsheets, Textilverbundstoffe, Flocken, Watten, wie auch linienförmige Gebilde, wie beispielsweise Fäden, Garne, Seile, Leinen etc. Insbesondere hat es sich in der Praxis gezeigt, dass die erfindungsgemässen Polymermischungen geeignet sind für die Herstellung von Hygieneartikeln, wie Windeln, Binden, Inkontinenzprodukten sowie Bettelinlagen.

Die erfindungsgemässen Fasern sind ebenfalls zur Herstellung von Filtermaterialien geeignet, wie insbesondere Zigarettenfilter.

Ein Grossteil der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymermischungen, wie insbesondere enthaltend Cellulosederivate, Stärkederivate und/oder thermoplastische Stärke und einen Copoly-

ester bzw. und/oder ein Polyesteramid und/oder ein Polyesterurethan eignen sich zudem als Klebstoff oder aber können verwendet werden als Beschichtungen, wie beispielsweise für die Imprägnierung von textilen Geweben.

- 5 Wiederum eine weitere Anwendung der erfindungsgemässen Polymermischungen, basierend auf einem Polysaccharid oder einem Derivat davon, wie Stärke oder thermoplastischer Stärke, stellt die Herstellung flexibler Verpackungen dar, bestehend aus Papier und einer Folie aus dem erfindungsgemässen Werkstoff, indem das
- 10 Papier mit der Folie durch Kalandrieren bei erhöhter Temperatur kaschiert wird. Dieser Verbund aus Papier und Biokunststofffolie ist leicht bedruckbar, biologisch abbaubar und zur Herstellung von flexiblen Verpackungen im Food- und Non Food-Sektor geeignet.
- 15 Hochwertige Tapeten, sogenannte Vinyltapeten, werden durch Beschichten mit einem PVC-Plastisol im Siebdruck- oder Tiefdruckverfahren hergestellt. Die Emissions- und Umweltprobleme von Produkten, die PVC enthalten, sind hinlänglich bekannt. Aus den erfindungsgemässen Polymermischungen können Blas- oder Flachfo-
- 20 lien hergestellt werden in einer für die Tapetenbeschichtung üblichen Schichtdicke von 80 - 120 μm , welche Beschichtung ggf. Füllstoffe und weitere Additive enthalten können, die mit dem Tapetenpapier durch Heissriegeln in einem Kalandrierwerkzeug verbunden werden und dann wie bekannt mehrfach bedruckt werden.
- 25 Durch wesentlich verbesserte Werkstoff-Eigenschaften der erfindungsgemässen Polymermischungen, insbesondere in bezug auf hohe Dimensionsstabilität, auch unter wechselnden Klimabedingungen, ergeben sich Anwendungen, welche in der Vergangenheit anderen hochwertigen Werkstoffen vorbehalten blieben. Dies insbesondere

- 27 -

deshalb, da diese neu entwickelten, erfindungsgemässen Werkstoffe biologisch abbaubar sind, wenn das Milieu und die Umweltbedingungen entsprechende Voraussetzungen anbieten. So ergibt sich als weitere Anwendung die Herstellung von Manöver- und Uebungsmunition im Wehrbereich, welche in der Vergangenheit aus Kunststoffen hergestellt wurden, welche nach dem Gebrauch entsprechende Umweltverschmutzungen auslösen, da sie bekanntlich nicht oder nur ungenügend eingesammelt werden können. Es ist daher vorteilhaft, wenn diese Manöver- und Uebungsmunition aus den erfindungsgemässen, biologisch abbaubaren Werkstoffen hergestellt werden kann.

Wiederum aus dem Wehrbereich sind sogenannte Ueberfahrhilfen und Faltstrassen bekannt, welche nebst den militärischen aber auch in zivilen Bereichen vielfältig eingesetzt werden, um unwegsame Bereiche befahrbar zu machen Faltstrassen werden üblicherweise aus Metallwerkstoffen, selten aus Kunststoff hergestellt. Theoretisch sollten Faltstrassen nach der Uebung oder dem Einsatz wieder aufgenommen werden, praktisch wird dies aber nicht durchgeführt, weil die Faltstrassen nach der Belastung durch Schwerverkehr, insbesondere durch schwere Lastwagen und Panzerfahrzeuge, verzogen sind und damit für einen weiteren Einsatz unbrauchbar. Um auch in diesem Fall die Umweltbelastung zu reduzieren, werden Faltstrassen vorteilhafterweise aus den vorgeschlagenen, hochfesten, biologisch abbaubaren Werkstoffen hergestellt.

Patentansprüche

1. Biologisch abbaubarer polymerer Werkstoff, gekennzeichnet durch mindestens ein Polysaccharid und/oder ein Derivat eines Polysaccharides sowie mindestens zwei weiterer Polymere mit unterschiedlicher Kristallinität, welche keine vollständige Mischbarkeit miteinander aufweisen.
2. Werkstoff, insbesondere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Polymerkomponenten eine hohe Kristallinität aufweist.
3. Werkstoff, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysaccharid oder Derivat davon mit mindestens einer der mindestens zwei weiteren Polymerkomponenten wenigstens nahezu homogen mischbar ist.
4. Werkstoff, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung mindestens Stärke, modifizierte Stärke, wie insbesondere destrukтуриerte Stärke oder thermoplastische Stärke, ein Stärkederivat und/oder ein Cellulosederivat enthält.
5. Werkstoff, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die ternäre Polymermischung mindestens ein Polysaccharid oder Derivat davon, ausgewählt aus der nachfolgenden Liste, enthält:

Gummi: Arabicum = Acacia gum, Tragacanth, Carragenan, Furcellaran, Ghatti, Guar, Locust Bohne, Psyllium, Quince, Tamarind-Karaya-Gummi;

- 29 -

Pflanzenextrakte: Agar = extract Gelidium sp., Alginate = Blockcopolymer aus beta-D-Mannuronsäure und alfa-L-Guluronsäure, Arabinogalactan, Pectin;

Fermentationsprodukte: Dextran, Xanthan, Curdlan, Scleroglucan;

- 5 Bakterienextrakte: Hefeglucan, Pullulan, Zanflo-10, Zanflo-21: Reg. Mark Kelco Division, Merck & Co., Inc., PS-7: Azotobacter indicus, Bacterium-Alginat: Azotobacter vinelandii,

sowie weiter Stärken wie Korn, Tapioka, Kartoffel, Weizen, Reis, etc.;

- 10 Cellulosen und Cellulosederivate, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, sowie weiter Methyläther des Pectins, Hydroxypropylalginat;

modifizierte Stärken;

- 15 Schalentier-Extrakte, Chitin und Chitosan;

Umsetzungsprodukte von Polysacchariden bzw. deren Derivaten, wie insbesondere der vorangehend erwähnten Materialien mit Lactonen, Lactamen und/oder geeigneten Carbonsäuren, wie insbesondere Formiate, Acetate, Potyrate, Propionate bzw. generell

- 20 Ester, Aether, Alkyläther, wie beispielsweise Ethylcellulose, Methylcellulose, etc. und Carboxymethyl-derivate, wie Hydroxyalcylläther, Carboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropyl-Methylcellulose.

6. Werkstoff, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
25 dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Polymeren ausgewählt sind aus der nachfolgenden Liste:

Aliphatische und teilaromatische Polyester aus

A) linearen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglycol, Hexadiol oder bevorzugt Butandiol und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen, bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Cyclohexandimethanol und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise 1,2,3-Propantriol oder Neopenthylglycol sowie aus linearen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Bernsteinsäure oder Adipinsäure und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure und/oder gegebenenfalls aromatischen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Terephthalsäure oder Isophthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren, wie beispielsweise Trimellitsäure oder

B) aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure oder Hydroxyvaleriansäure oder deren Derivaten, beispielsweise ϵ -Caprolacton,

oder einer Mischung oder einem Copolymer aus A und B,

wobei die aromatischen Säuren nicht mehr als 50 Gew.% Anteil, bezogen auf alle Säuren, ausmachen.

Die Säuren können auch in Form von Derivaten, wie beispielsweise Säurechloride oder Ester eingesetzt werden;

Aliphatische Polyesterurethane aus

C) einem Esteranteil aus linearen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglycol, Butandiol, Hexandiol,

- 31 -

bevorzugt Butandiol, und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Cyclohexandimethanol und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise 1,2,3-Propantriol oder Neopentylglycol sowie aus linearen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Bernsteinsäure oder Adiphinsäure und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen und/oder aromatischen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure und Terephthalsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren, wie beispielsweise Trimellitsäure oder

D) aus einem Esteranteil aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure und Hydroxyvaleriansäure, oder deren Derivaten, beispielsweise ϵ -Caprolacton,

oder einer Mischung oder einem Copolymer aus C) und D), und

E) aus dem Reaktionsprodukt von C) und/oder D) mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls höherfunktionellen Isocyanaten, z.B. Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, gegebenenfalls zusätzlich mit linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und/oder höherfunktionellen Alkoholen, z.B. Ethylenglycol, Butandiol, Hexandiol, Neopentylglycol, Cyclohexandimethanol,

wobei der Esteranteil C) und/oder D) mindestens 75 Gew.%, bezogen auf die Summe aus C), D) und E beträgt.

Aliphatisch-aromatische Polymercarbonate aus

- 5 F) einem Esteranteil aus linearen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglykol, Butandiol, Hexandiol, bevorzugt Butandiol und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Cyclohexandimethanol und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise 1,2,3-Propantriol oder Neopentylglycol sowie aus linearen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Bernsteinsäure
10 oder Adipinsäure und/oder gegebenenfalls cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, wie beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren, wie beispielsweise Trimellitsäure oder
- 15 G) aus einem Esteranteil aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure oder Hydroxyvaleriansäure oder deren Derivaten, beispielsweise ϵ -Caprolacton,
- oder einer Mischung oder einem Copolymer aus F) und G) und
- 20 H) einem Carbonanteil, der aus aromatischen bifunktionellen Phenolen, bevorzugt Bisphenol-A und Carbonat spendern, beispielsweise Phosgen, hergestellt wird,

wobei der Esteranteil F) und/oder G) mindestens 70 Gew.%, bezogen auf die Summe aus F), G) und H) beträgt;

25 Aliphatische Polyesteramide aus

- I) einem Esteranteil aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Alkoholen, wie beispielsweise Ethy-

- 33 -

lenglycol, Hexandiol, Butandiol, bevorzugt Butandiol, Cyclohexandimethanol, und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Alkoholen, z.B. 1,2,3-Propantriol oder Neopentylglycol, sowie aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen Säuren, z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäuren, Cyclohexandicarbonsäure,

bevorzugt Adipinsäure und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktioneller Säuren, z.B. Trimellitsäure, oder

K) aus einem Esteranteil aus säure- und alkoholfunktionalisierten Bausteinen, beispielsweise Hydroxybuttersäure, oder Hydroxyvaleriansäure, oder deren Derivaten, beispielsweise ϵ -Caprolacton,

oder einer Mischung oder einem Copolymer aus I) und K), und

L) einem Amidanteil aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Aminen, z.B. tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, Isophorondiamin, sowie aus linearen und/oder cycloaliphatischen bifunktionellen und zusätzlich gegebenenfalls geringen Mengen höherfunktionellen Säuren, z.B. Bernsteinsäure oder Adipinsäure, oder

M) aus einem Amidanteil aus säure- und aminfunktionalisierten Bausteinen, bevorzugt γ -Lactam und besonderes bevorzugt ϵ -Caprolactam,

oder einer Mischung aus L) und M) als Amidanteil, wobei

der Esteranteil I) und/oder K) mindestens 10 Gew.%, bezogen auf die Summe aus I), K), L) und M) beträgt.

- 34 -

7. Werkstoff, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch mindestens ein Polysaccharid bzw. Derivat davon, ein Polyesteramid sowie durch mindestens einen aliphatischen Polyester.
- 5 8. Werkstoff, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermischung mindestens einen Phasenvermittler enthält zur Verbesserung der Mischbarkeit des Polysaccharides bzw. des Derivates davon mit mindestens einer der weiteren Polymerkomponenten.
- 10 9. Werkstoff, insbesondere nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Phasenvermittler erhältlich ist durch im wesentlichen wasserfreies Mischen des Polysaccharides bzw. Derivates davon mit dem mindestens einen weiteren Polymeren in wenigstens nahezu wasserfreiem Milieu, wie vorzugsweise mit einem
15 Wassergehalt von < 1 Gew.%.
10. Werkstoff, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der weiteren Polymerkomponenten ein aliphatischer Polyester ist, wie z.B. ein Polylactid, Polycaprolacton oder Bernsteinsäureester.
- 20 11. Werkstoff, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Polysaccharides von 5 - 90 Gew.% beträgt und der Anteil der mindestens zwei weiteren, biologisch abbaubaren Polymeren zwischen 10 und 95 Gew.%.
12. Werkstoff, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
25 dadurch gekennzeichnet, dass als Polysaccharid mindestens thermoplastische Stärke vorliegt.
13. Verfahren zur Herstellung eines biologisch abbaubaren Werkstoffes bzw. einer mindestens ternären Polymermischung, dadurch

- 35 -

gekennzeichnet, dass mindestens ein Polysaccharid bzw. ein Derivat davon sowie mindestens zwei weitere biologisch abbaubare Polymere mit unterschiedlicher Kristallinität einem Mischaggregat zudosiert werden, in diesem aufgeschmolzen und zu einer
5 möglichst homogenen Mischung gemischt werden.

14. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen in einem Extruder oder Knetter erfolgt.

15. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 13 oder
10 14, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Polysaccharid bzw. Derivat davon zunächst mit mindestens einer weiteren Polymerkomponente gemischt bzw. compoundiert wird und anschliessend im Mischaggregat mindestens ein zweites weiteres Polymer hinzugefügt und in der Schmelze gemischt wird.

15 16. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst das Polysaccharid bzw. Derivat davon in weitgehendst wasserfreier Atmosphäre, vorzugsweise bei einem Wassergehalt von < 1 Gew.% mit mindestens einem der weiteren Polymeren gemischt wird und anschliessend die so
20 hergestellte, weitgehendst homogene Mischung zusätzlich mit mindestens einem zweiten weiteren Polymeren in der Schmelze gemischt wird.

17. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass beim Zuführen des Polysaccharides
25 bzw. Derivates davon und der mindestens zwei weiteren Polymerkomponenten zum Mischaggregat mindestens ein Phasenvermittler hinzugeführt wird, welcher die Verträglichkeit zwischen dem Polysaccharid und mindestens einer der weiteren Polymerkomponenten erhöht.

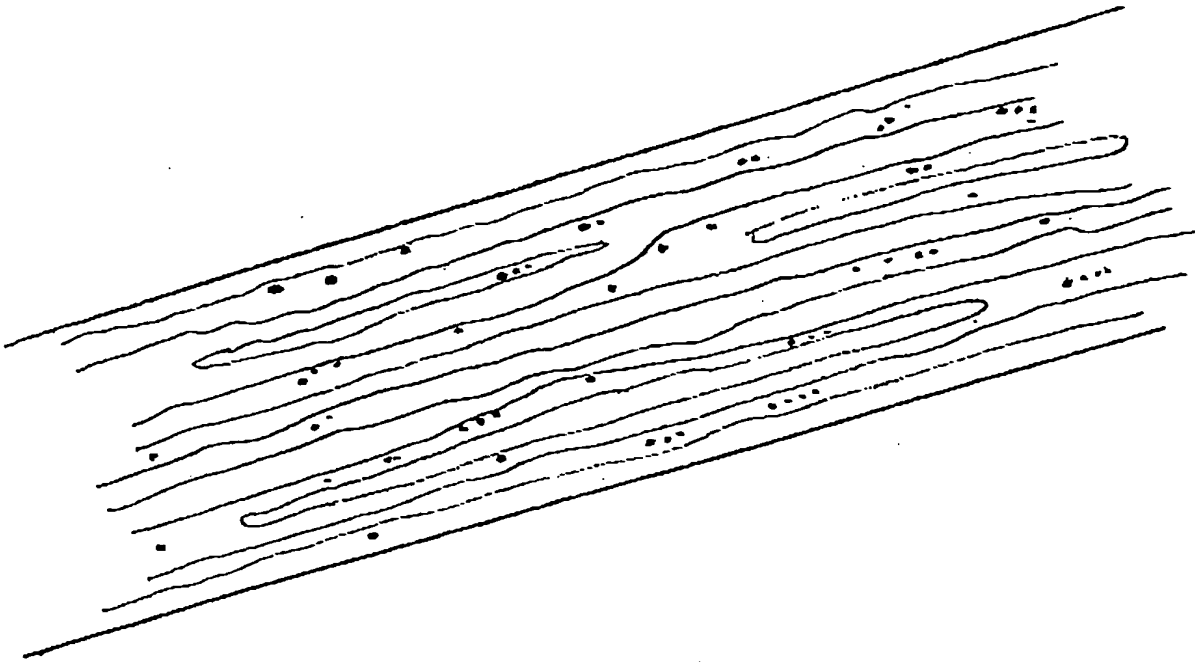
- 36 -

18. Verwendung des Werkstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Herstellen von Formkörpern oder Extrudaten, wie Fasern, Folien, Flächengebilden, wie Geweben, Filzen, Vliesen, etc.

19. Verwendung der Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 12
5 zum Herstellen von textilen Erzeugnissen, wie Fasern, Fäden, Garne, Seile, Leinen, etc.

20. Verwendung der Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Herstellen von Verpackungsmaterialien, wie insbesondere von Folien.

1/1



Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB 99/01866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L3/00 C08L5/00 C08L3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 48764 A (BAYER AG ;GRIGAT ERNST (DE); LOERCKS JUERGEN (DE); SCHMIDT HARALD) 24 December 1997 (1997-12-24) cited in the application page 27, paragraph 4; claims 8,14,16,25; examples 14,21,22 page 29, paragraph 3	1-14, 17-20
X	WO 92 19680 A (NOVAMONT SPA) 12 November 1992 (1992-11-12) cited in the application examples 1,2	1-7, 13-16
A	WO 92 20740 A (TOMKA IVAN) 26 November 1992 (1992-11-26) page 11, paragraph 3 -page 13 page 2, paragraph 2	1-20

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 2000

Date of mailing of the international search report

20/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Radke, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB 99/01866

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 93 00399 A (PROCTER & GAMBLE) 7 January 1993 (1993-01-07) example 2 ----	1-20
A	EP 0 596 437 A (FLUNTERA AG) 11 May 1994 (1994-05-11) page 14, line 47-50 page 12, line 20-29 ----	1-20
A	FRITZ H G ET AL: "ABBAUBARE POLYMERWERKSTOFFE AUF DER BASIS NACHWACHSENDER ROHSTOFFE - MOEGlichkeiten UND GRENZEN" STARCH STARKE,DE,WILEY-VCH VERLAG, WEINHEIM, vol. 47, no. 12, page 475-491 XP000542328 ISSN: 0038-9056 page 488 -page 489 ----	1-20
A	ZDRAHALA R J: "THERMOPLASTIC STARCH REVISITED. STRUCTURE/PROPERTY RELATIONSHIP FOR DIALED-IN BIODEGRADABILITY" MACROMOLECULAR SYMPOSIA,DE,WILEY VCH, WEINHEIM, vol. 123, page 113-121 XP000727296 ISSN: 1022-1360 page 119; table 4 ----	1-20
A	MANI R ET AL: "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF STARCH-GRAFT-POLYCAPROLACTONE AS COMPATIBILIZER FOR STARCH/POLYCAPROLACTONE BLENDS" MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS,DE,WILEY VCH, WEINHEIM, vol. 19, no. 6, page 283-286 XP000777584 ISSN: 1022-1336 -----	8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. Application No

PCT/IB 99/01866

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9748764 A	24-12-1997	DE 19624641 A	08-01-1998
		AU 3044597 A	07-01-1998
		CA 2258843 A	24-12-1997
		DE 29710825 U	08-01-1998
		DE 29710826 U	08-01-1998
		DE 29710829 U	20-11-1997
		EP 0906367 A	07-04-1999
		NO 985609 A	01-12-1998
WO 9219680 A	12-11-1992	EP 0525245 A	03-02-1993
		IT 1245485 B	20-09-1994
		IT 1256693 B	12-12-1995
		IT 1263114 B	30-07-1996
		AT 155161 T	15-07-1997
		AU 658180 B	06-04-1995
		AU 1650992 A	21-12-1992
		AU 658207 B	06-04-1995
		AU 2058292 A	04-02-1993
		BR 9205258 A	27-07-1993
		CA 2074649 A	02-02-1993
		CA 2084994 A	04-11-1992
		CN 1071588 A	05-05-1993
		CN 1077966 A, B	03-11-1993
		CZ 285748 B	13-10-1999
		DE 9219021 U	27-02-1997
		DE 69220754 D	14-08-1997
		DE 69220754 T	04-12-1997
		DE 539541 T	30-01-1997
		DK 539541 T	15-09-1997
		EP 0539541 A	05-05-1993
		ES 2103943 T	01-10-1997
		FI 925978 A	31-12-1992
		GR 3024078 T	31-10-1997
		HU 216971 B	28-10-1999
		JP 5228205 A	07-09-1993
		JP 2527523 B	28-08-1996
		JP 6502676 T	24-03-1994
		KR 9608112 B	20-06-1996
		LV 12151 A	20-10-1998
		LV 12151 B	20-12-1998
		NO 925049 A	30-12-1992
		RU 2095379 C	10-11-1997
		SK 390192 A	07-12-1994
		RU 2089151 C	10-09-1997
		US 5286770 A	15-02-1994
		US 5412005 A	02-05-1995
		AT 127034 T	15-09-1995
		DE 69204351 D	05-10-1995
		DE 69204351 T	11-04-1996
		DK 512360 T	18-09-1995
		EP 0512360 A	11-11-1992
		ES 2077280 T	16-11-1995
		GR 3017583 T	31-12-1995
		JP 5123550 A	21-05-1993
		PL 174799 B	30-09-1998
		US 5534150 A	09-07-1996
		AT 165385 T	15-05-1998
		DE 69318058 D	28-05-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 99/01866

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9219680 A		DE 69318058 T	10-09-1998
WO 9220740 A	26-11-1992	DE 4116404 A	19-11-1992
		AT 113635 T	15-11-1994
		AU 1670592 A	30-12-1992
		CA 2087444 A	19-11-1992
		DE 59200729 D	08-12-1994
		EP 0539544 A	05-05-1993
		HK 1006847 A	19-03-1999
		HU 68437 A, B	28-06-1995
		JP 6500149 T	06-01-1994
		US 5314934 A	24-05-1994
WO 9300399 A	07-01-1993	AU 670914 B	08-08-1996
		AU 2251492 A	25-01-1993
		BR 9206215 A	02-05-1995
		CZ 9302882 A	13-07-1994
		DE 69230175 D	25-11-1999
		EP 0591409 A	13-04-1994
		FI 935820 A	04-02-1994
		HU 67772 A	28-04-1995
		JP 6508868 T	06-10-1994
		MX 9203308 A	01-12-1992
		NO 934808 A	25-02-1994
		PL 173320 B	27-02-1998
		PT 8542 U	31-03-1993
		PT 101726 A, B	31-01-1996
		SG 52351 A	28-09-1998
		SK 147693 A	07-09-1994
		US 5422387 A	06-06-1995
EP 0596437 A	11-05-1994	DE 4237535 A	11-05-1994
		AT 158805 T	15-10-1997
		BR 9304477 A	26-07-1994
		CN 1088226 A, B	22-06-1994
		DE 9321391 U	25-09-1997
		DE 59307460 D	06-11-1997
		DK 596437 T	25-05-1998
		ES 2107600 T	01-12-1997
		GR 3025086 T	30-01-1998
		US 5844023 A	01-12-1998

PCT/IB 99/01866

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

inter. nationales Aktenzeichen

PCT/IB 99/01866

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 93 00399 A (PROCTER & GAMBLE) 7. Januar 1993 (1993-01-07) Beispiel 2 ---	1-20
A	EP 0 596 437 A (FLUNTERA AG) 11. Mai 1994 (1994-05-11) Seite 14, Zeile 47-50 Seite 12, Zeile 20-29 ---	1-20
A	FRITZ H G ET AL: "ABBAUBARE POLYMERWERKSTOFFE AUF DER BASIS NACHWACHSENDER ROHSTOFFE - MOEGlichkeiten UND GRENZEN" STARCH STARKE, DE, WILEY-VCH VERLAG, WEINHEIM, Bd. 47, Nr. 12, Seite 475-491 XP000542328 ISSN: 0038-9056 Seite 488 -Seite 489 ---	1-20
A	ZDRAHALA R J: "THERMOPLASTIC STARCH REVISITED. STRUCTURE/PROPERTY RELATIONSHIP FOR DIALED-IN BIODEGRADABILITY" MACROMOLECULAR SYMPOSIA, DE, WILEY VCH, WEINHEIM, Bd. 123, Seite 113-121 XP000727296 ISSN: 1022-1360 Seite 119; Tabelle 4 ---	1-20
A	MANI R ET AL: "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF STARCH-GRAFT-POLYCAPROLACTONE AS COMPATIBILIZER FOR STARCH/POLYCAPROLACTONE BLENDS" MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS, DE, WILEY VCH, WEINHEIM, Bd. 19, Nr. 6, Seite 283-286 XP000777584 ISSN: 1022-1336 -----	8,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 99/01866

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9748764 A	24-12-1997	DE 19624641 A	08-01-1998
		AU 3044597 A	07-01-1998
		CA 2258843 A	24-12-1997
		DE 29710825 U	08-01-1998
		DE 29710826 U	08-01-1998
		DE 29710829 U	20-11-1997
		EP 0906367 A	07-04-1999
		NO 985609 A	01-12-1998
WO 9219680 A	12-11-1992	EP 0525245 A	03-02-1993
		IT 1245485 B	20-09-1994
		IT 1256693 B	12-12-1995
		IT 1263114 B	30-07-1996
		AT 155161 T	15-07-1997
		AU 658180 B	06-04-1995
		AU 1650992 A	21-12-1992
		AU 658207 B	06-04-1995
		AU 2058292 A	04-02-1993
		BR 9205258 A	27-07-1993
		CA 2074649 A	02-02-1993
		CA 2084994 A	04-11-1992
		CN 1071588 A	05-05-1993
		CN 1077966 A, B	03-11-1993
		CZ 285748 B	13-10-1999
		DE 9219021 U	27-02-1997
		DE 69220754 D	14-08-1997
		DE 69220754 T	04-12-1997
		DE 539541 T	30-01-1997
		DK 539541 T	15-09-1997
		EP 0539541 A	05-05-1993
		ES 2103943 T	01-10-1997
		FI 925978 A	31-12-1992
		GR 3024078 T	31-10-1997
		HU 216971 B	28-10-1999
		JP 5228205 A	07-09-1993
		JP 2527523 B	28-08-1996
		JP 6502676 T	24-03-1994
		KR 9608112 B	20-06-1996
		LV 12151 A	20-10-1998
		LV 12151 B	20-12-1998
		NO 925049 A	30-12-1992
		RU 2095379 C	10-11-1997
		SK 390192 A	07-12-1994
		RU 2089151 C	10-09-1997
		US 5286770 A	15-02-1994
		US 5412005 A	02-05-1995
		AT 127034 T	15-09-1995
		DE 69204351 D	05-10-1995
		DE 69204351 T	11-04-1996
		DK 512360 T	18-09-1995
		EP 0512360 A	11-11-1992
		ES 2077280 T	16-11-1995
		GR 3017583 T	31-12-1995
		JP 5123550 A	21-05-1993
		PL 174799 B	30-09-1998
		US 5534150 A	09-07-1996
		AT 165385 T	15-05-1998
		DE 69318058 D	28-05-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte: Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 99/01866

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9219680 A		DE 69318058 T	10-09-1998
WO 9220740 A	26-11-1992	DE 4116404 A	19-11-1992
		AT 113635 T	15-11-1994
		AU 1670592 A	30-12-1992
		CA 2087444 A	19-11-1992
		DE 59200729 D	08-12-1994
		EP 0539544 A	05-05-1993
		HK 1006847 A	19-03-1999
		HU 68437 A,B	28-06-1995
		JP 6500149 T	06-01-1994
		US 5314934 A	24-05-1994
WO 9300399 A	07-01-1993	AU 670914 B	08-08-1996
		AU 2251492 A	25-01-1993
		BR 9206215 A	02-05-1995
		CZ 9302882 A	13-07-1994
		DE 69230175 D	25-11-1999
		EP 0591409 A	13-04-1994
		FI 935820 A	04-02-1994
		HU 67772 A	28-04-1995
		JP 6508868 T	06-10-1994
		MX 9203308 A	01-12-1992
		NO 934808 A	25-02-1994
		PL 173320 B	27-02-1998
		PT 8542 U	31-03-1993
		PT 101726 A,B	31-01-1996
		SG 52351 A	28-09-1998
		SK 147693 A	07-09-1994
		US 5422387 A	06-06-1995
EP 0596437 A	11-05-1994	DE 4237535 A	11-05-1994
		AT 158805 T	15-10-1997
		BR 9304477 A	26-07-1994
		CN 1088226 A,B	22-06-1994
		DE 9321391 U	25-09-1997
		DE 59307460 D	06-11-1997
		DK 596437 T	25-05-1998
		ES 2107600 T	01-12-1997
		GR 3025086 T	30-01-1998
		US 5844023 A	01-12-1998

THIS PAGE BLANK (USPTO)